

PCT/US 05/01269

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 28 FEB 2005

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月 2日
Date of Application:

出願番号 特願2004-025723
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-025723]

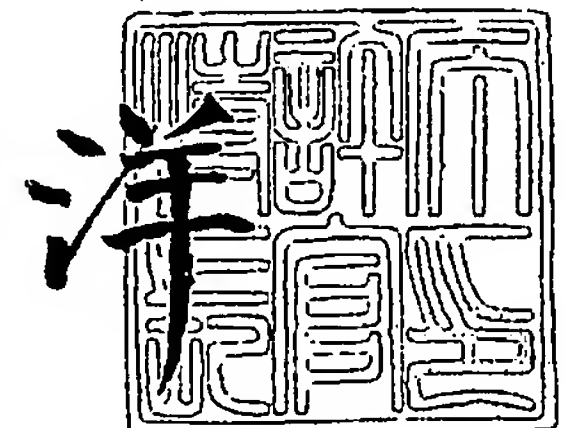
出願人 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3067990

【書類名】 特許願
【整理番号】 1034839
【提出日】 平成16年 2月 2日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C09J163/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内
 【氏名】 伊藤 広治
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3 - 8 - 8 住友スリーエム株式会社内
 【氏名】 石井 栄美
【特許出願人】
 【識別番号】 599056437
 【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111903
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 永坂 友康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 209382
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0318961

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

エポキシ基を含有する熱可塑性重合体、及び、
エポキシ基と付加反応することができる官能基を含有する化合物、又は、エポキシ基を開環重合させることができる重合触媒、
を含み、前記熱可塑性重合体は架橋されて流動性が抑制されている、発光ダイオード装置用接着シート。

【請求項 2】

前記エポキシ基を含有する熱可塑性重合体はエポキシ基を含有するポリオレフィン系共重合体である、請求項 1 記載の接着シート。

【請求項 3】

前記エポキシ基を含有する熱可塑性重合体は、ビニル基含有モノマーと、このビニル基含有モノマーと共重合可能でかつエポキシ基を含有するエポキシ含有モノマーを共重合させたものである、請求項 1 記載の接着シート。

【請求項 4】

エポキシ基を含有しない熱可塑性重合体をさらに含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の接着シート。

【請求項 5】

前記熱可塑性重合体の架橋は、電子線照射により行なわれたものである、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の接着シート。

【請求項 6】

前記接着シートはエポキシ基を開環重合させることができる重合触媒を含み、前記熱可塑性重合体の架橋は、紫外線照射又は加熱を用いた前記重合触媒によるエポキシ基の開環重合により行なわれる、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の接着シート。

【請求項 7】

前記エポキシ基を含有する熱可塑性重合体として、分子内にエポキシ基を含有するポリオレフィン共重合体 10～95 質量%、

前記エポキシ基を含有しない熱可塑性重合体として、分子内にカルボン酸エステル基を含有するポリオレフィン系共重合体 4～80 質量%、

前記エポキシ基と付加反応することができる官能基を含有する化合物として、分子内にカルボキシル基を含有するロジン 1～20 質量%、
を含む組成物に電子線照射して架橋させた、請求項 4 記載の接着シート。

【請求項 8】

流れ性が 110～210% である、請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の接着シート。

【請求項 9】

発光ダイオード素子、配線基板、蛍光体含有樹脂、レンズ及び蛍光体含有樹脂封止用枠を含む発光ダイオード装置であって、前記配線基板と蛍光体封止用枠とが、請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の接着シートで接着された、発光ダイオード装置。

【請求項 10】

前記封止用枠は反射及び放熱の機能を有するものである、請求項 9 記載の発光ダイオード装置。

【請求項 11】

発光ダイオード素子、配線基板、蛍光体含有樹脂、レンズ、反射板及び放熱板もしくは筐体を含む発光ダイオード装置であって、前記配線基板と、放熱板もしくは筐体、あるいは、反射板とが、請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の接着シートで接着された、発光ダイオード装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光ダイオード装置用接着シート及び発光ダイオード装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオード装置において、放熱板、反射板や蛍光体封止用枠と基板あるいは筐体との接着に有用であり、適度な弾性率を持つ、エポキシ基を有する熱可塑性重合体を含む、発光ダイオード装置用接着シート及びそれを用いた発光ダイオード装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発光ダイオード装置は、低消費電力、高出力、小型軽量等の多くの利点を持つため、白熱電球や蛍光灯といった既存の光源を置き換えるものとして、さらに、その特徴を利用した新たな用途（携帯電話、液晶表示板のバックライトなど）への展開が期待されている。発光ダイオード装置の発光効率を高めるため、非特許文献1に記載されているようにさまざまな提案がなされている。たとえばa) 放熱板の装着により発光ダイオードからの熱を逃がし装置の温度を低下させる、b) 反射板の装着により発光ダイオードから放出される光を無駄なく取り出す、c) 配線基板や筐体に金属などの熱伝導性の高い材料を使用することにより発光ダイオードからの熱を逃がし装置の温度を低下させる、等が考えられている。

【0003】

図1及び2には、従来の発光ダイオード装置における接着剤の使用の様子を表わす断面図を示している。図1において、発光ダイオード装置1は配線基板3に接続された発光ダイオード素子5の上に蛍光体含有樹脂7が配置され、それをレンズ8で覆うようになっており、レンズ8の周囲には光効率を高めるための反射板4が配置されている。また、配線基板3の発光ダイオード素子5とは反対側には放熱板もしくは筐体2がある。図1において、放熱板もしくは筐体2を配線基板3に固定したり、又は、反射板4を配線基板3に固定するために接着剤6を用いている。また、図2において、別のタイプの発光ダイオード装置1は反射板の代わりに蛍光体含有樹脂封止用枠9を用いている。図2においては、蛍光体含有樹脂封止用枠9を配線基板3に固定するために接着剤を用いている。

【0004】

発光ダイオード装置は、一般に、まず、配線基板3に発光ダイオード素子5を実装し、次に、反射板4、放熱板もしくは筐体2や蛍光体含有樹脂封止用枠9等を接着し、蛍光体や発光ダイオード素子5を封止し及び／又はレンズ8を固定するために、液状樹脂を充填し、加熱して硬化することによって製造される。

【0005】

発光ダイオード装置においては、高輝度と長寿命が要求されている。高輝度化に伴って、発光ダイオード素子からの発熱が増加するため、使用される接着剤には高い連続耐熱性が要求される。また、屋外での照明に使用されることを想定しているため、長寿命で高い耐候性が要求され、用いる接着剤には連続耐熱性や耐湿性が良いことが求められている。

【0006】

従来の発光ダイオード装置において、接着剤による固定には、特許文献1に記載されているような液状熱硬化性接着剤、特許文献2に記載されているようなシート状熱可塑性接着剤を用いる方法がある。

【0007】

液状熱硬化性接着剤を用いると、接着工程において接着部分からの接着剤のはみ出し量が多いため、発光ダイオード素子への付着により、装置の発光効率を低下させる問題がある。また、発生ガスが多いため、発光ダイオード素子への化学物質の付着により、装置の発光効率を低下させる問題がある。シート状熱可塑性接着剤を用いると、耐熱性がないため、発光ダイオード素子の封止工程で加わる熱や応力に耐えられずモールド樹脂が接着部分に入り込んでしまう、また発光ダイオード装置の使用中にかかる熱に耐えられず剥離を

生じる、といった問題がある。

【0008】

一方、特許文献3には、上記のような液体のエポキシ樹脂やポリイミド樹脂系接着剤以外に、エポキシ樹脂製又はポリイミド樹脂製のシート状熱硬化性接着剤を開示している。どのようなエポキシ樹脂又はポリイミド樹脂材料を用いるのかについての具体的な記載はないが、一般的なエポキシ樹脂を接着面積が小さい部位に用いると十分な接着力が得にくい。また、硬化後の弾性率が高い (10^8 Pa以上) ために、発光ダイオード素子の封止工程での熱や応力に耐えられず接着部分のクラックや剥離を生じる問題がある。さらに、発光ダイオード素子からの発熱または半田リフロー工程中の熱で、配線基板に対する放熱板や反射板の線膨張係数の差に起因する応力 (ストレス) により、接着部分のクラックや剥離を生じる問題がある。

【0009】

上記のような液状熱硬化性接着剤や一般的なエポキシ樹脂系のシート状熱硬化性接着剤の場合、樹脂組成物中に低分子量成分が多いため、発光ダイオード装置の製造・実装工程中、また実使用中にかかる熱により、接着剤からガスが多く発生することが問題になる。発光ダイオード素子に、発生したガスが付着し発光効率の低下を招く傾向があるからである。

【0010】

【非特許文献1】 白色LED照明システム技術の応用と将来展望 (シーエムシー出版)

【特許文献1】 特許第2948412号公報

【特許文献2】 特開2000-353828号公報

【特許文献3】 特開2001-144333号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、発光ダイオード装置における使用のための接着シートであって、熱や応力の作用により接着部分のクラックや剥離を生じることがない、接着シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の1つの態様によると、

エポキシ基を含有する熱可塑性重合体、及び、

エポキシ基と付加反応することができる官能基を含有する化合物、又は、エポキシ基を開環重合させることができる重合触媒、
を含み、前記熱可塑性重合体は架橋されて流動性が抑制されている、発光ダイオード装置用接着シート、が提供される。

【発明の効果】

【0013】

接着剤シートの材料として、エポキシ基を含有する熱可塑性重合体 (エポキシ基含有熱可塑性重合体) を用いているため、熱硬化反応時に発生する揮発性成分やガスを顕著に低減することができ、かかるガスによる発光ダイオード装置の発光効率の低下を防止できる。

また、エポキシ基含有熱可塑性重合体は事前に架橋により流動性が抑制されているので、硬化接着時に発光ダイオード素子へ材料が流れ出して汚染することを防止できる。

さらに、エポキシ基含有熱可塑性重合体は、一般的な低分子量エポキシ樹脂を主体とする材料よりも、硬化後に可撓性があるので、接着部分のクラックや剥離を防止できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

エポキシ基含有熱可塑性重合体 (a)

本発明の発光ダイオード装置用接着シートは、エポキシ基を有する熱可塑性重合体（エポキシ基含有熱可塑性重合体：重合体（a））を含む。この重合体は事前に架橋されて流動性が抑制されており、硬化接着時に発光ダイオード素子へ材料が流れ出して汚染することを防止することができるようになっている。

【0015】

エポキシ基含有熱可塑性重合体（重合体（a））は、例えば、ビニル基含有モノマーと、このビニル基含有モノマーと共重合可能でかつエポキシ基を含有するエポキシ基含有モノマーを共重合した重合体を含む。ビニル基含有モノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンなどが例示される。また、エポキシ基含有モノマーは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル、および、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテルなどが挙げられる。また、上記のビニル基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーに加えて、これらのモノマーと共重合可能な第三のモノマーを含むモノマーを重合させた三元共重合体も本発明のエポキシ基含有熱可塑性重合体として使用できる。第三のモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの飽和カルボン酸ビニル、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステルなどを挙げることもできる。また、エポキシ基含有熱可塑性重合体は、上記のビニル基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの共重合体に上記の第三のモノマーをグラフト化させた共重合体、あるいは、上記のモノマー以外の他のモノマーを含む3元以上の多元共重合体であってもよい。これらの重合体は単独で使用されても、2種以上の重合体の混合物として使用されてもよい。エポキシ基含有熱可塑性重合体は、特に好適には、エチレン-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体である。なお、本明細書中に使用される用語「（メタ）アクリレート」又は「（メタ）アクリル」は、それぞれ、アクリレート及び／又はメタアクリレート、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。本発明で使用できるエポキシ基含有ポリオレフィン系共重合体としては、具体的には、日本ポリオレフィン株式会社製の商品名レクスパールRAシリーズ、住友化学工業株式会社製の商品名ボンドファーストシリーズ、住友精化株式会社製の商品名セポルジョンGシリーズなどの市販品が挙げられる。

【0016】

接着シートを構成する組成物中の重合体（a）の割合は、通常、接着シートの合計質量を基準として10～95質量%である。重合体（a）が少量でありすぎると、硬化物の凝集力が不足し、多量でありすぎると、加熱硬化時の被着体への接着力が十分でないことがある。

【0017】

エポキシ基を含有しない熱可塑性重合体（b）

本発明の接着シートは、上記のエポキシ基含有熱可塑性重合体（重合体（a））以外に、場合により、エポキシ基を含有しない熱可塑性重合体（重合体（b））を含むことができる。このような重合体（b）は、接着シートの熱溶解時の可塑化効果を発揮し、被着体との密着性を高めることができる。また、重合体（b）は接着シートの硬化後に得られる接着剤層に可撓性を付与することもでき、このため、硬化した接着剤が半田リフロー工程などの熱サイクルを受けたときに内部応力を緩和し、接着剤が剥離することを防止することができる。重合体（b）は、例えばビニル基含有モノマーと、このビニル基含有モノマーと共重合可能でかつカルボン酸エステル基を含有するモノマーを共重合した重合体を含む。ビニル基含有モノマーとしては、上記のエポキシ基含有熱可塑性重合体について記載されたとおりのモノマーを用いることができ、カルボン酸エステル基を含有するモノマーとしては、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。具体的には、日本ポリオレフィン株式会社製の商品名レクスパールRBシリーズ、ジェイレクスシリーズ、日本ユニカー株式会社製の商品名NUCシリーズ、住友化学工業株式会社製の商品名アクリフトシリーズ、三井デュポンポリケ

ミカル株式会社製の商品名エバフレックスシリーズ、等の市販品を用いることができる。

【0018】

接着シートを構成する組成物中の重合体 (b) の割合は、通常、接着シートの合計質量を基準として 4～80 質量%である。重合体 (b) が少量でありすぎると、組成物の硬化前の塗布性が低く、フィルム化するのが困難であり、また、熱接着性が低くなることがある。多量でありすぎると、熱硬化性が低下することがある。

【0019】

本発明で使用する重合体 (a) 及び重合体 (b) は架橋構造を有し、それにより、加熱溶融時の流動性が抑制されている。重合体 (a) 及び重合体 (b) の架橋は、例えば、上記重合体への電子線照射により行なうことができる。また、上記重合体とともに、重合触媒を含有させたものに、熱又は紫外線などの放射線を用いてエポキシ基の開環重合させることで架橋構造を形成することもできる。

【0020】

重合触媒

架橋のために用いる重合触媒は、熱または紫外線などの放射線によってエポキシ基の開環重合を開始させる重合触媒である。このような重合触媒には、触媒作用によってカチオン重合を開始させるもの、アニオン重合させるもの等がある。カチオン重合触媒としては、例えば、シクロペンタジエニルアニオン、インデニルアニオン、(キシレン)ヘキサフルオロアンチモネートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン等の配位子と、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム等の金属カチオンとからなる有機金属錯体塩や、フッ化ホウ素系錯体、芳香族スルホニウム塩、脂肪族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族アンモニウム塩等が挙げられる。また、アニオン重合触媒としては、イミダゾール系化合物、カルバメート系化合物、ジシアンジアミド等が挙げられる。

重合触媒の量は、通常、接着シートを形成するための接着剤組成物の合計質量を基準として 0.01～10 質量%の量である。

【0021】

架橋構造は、接着シートの硬化前の流動特性が発光ダイオード装置接着用に適する範囲となるように制御されるべきである。架橋構造は接着シートの硬化前の流れ性が 110～210%となるような範囲で制御されることが好ましい。流れ性が上記範囲を上回ると、接着剤が流れすぎて接着部位からはみ出して、発光ダイオード素子に付着してしまい、ダイオード装置の発光効率を低下させてしまうことがある。一方、流れ性が上記範囲を下回ると、接着剤が被着体を十分に濡らすことができず、接着面積の小さい部位に用いると十分な接着力を得にくい。また、発光ダイオード素子の封止工程での熱や応力に耐えられず、接着部分の剥離を生じることがある。

なお、本明細書中に使用する用語「流れ性」とは、ガラス板と銅板の間に、直径約 6 mm の円形に打ち抜いた所定の厚さ (例えば、300 μ m) の接着シートを挟み込み、その後、180℃、10秒、1050 N/cm²の条件で熱圧着したときに、以下の計算式により算出されるものである。

$$\text{流れ性 (\%)} = [\text{圧着後の直径 (mm)}] / [\text{圧着前の直径 (mm)}] \times 100$$

【0022】

架橋は、接着シートの原料をフィルム化した後に、上記の範囲の流れ性を有するように行なうことが好ましい。電子線照射によりエポキシ基含有ポリオレフィン系共重合体などのエポキシ基含有熱可塑性重合体を架橋する場合には、電子線照射は限定するわけではないが、一般に 150～500 keV の加速電圧、通常、10～400 kGy の照射量にて行なう。一方、重合触媒を用いて紫外線照射又は加熱で架橋を行なう場合には、架橋反応は上記のとおりエポキシ環の開環反応により進行するが、紫外線照射又は加熱後にも、本発明の接着シートの熱硬化性が十分に維持される程度にエポキシ基は未反応で残存すべきである。紫外線の照射量は、限定するわけではないが、通常 100～10,000 mJ/cm² (360 nm での積算量) の範囲である。また、重合触媒を用いて加熱で架橋を行な

う場合には、130～200℃で60秒間の程度行なえばよい。上記の電子線照射、紫外線照射は複数回に分けて行なってもよい。

【0023】

エポキシ基と付加反応することができる官能基を有する化合物(c)

本発明の接着シートは、上記重合体(a)及び(b)に架橋構造を導入した後に、さらに熱硬化性を有する必要がある。したがって、接着シートは重合触媒、硬化剤、又はその両方を含む必要がある。接着シートが、上記の架橋導入のために電子線照射を用い、重合触媒を含まない場合には、エポキシ基と付加反応をすることができる官能基を有する化合物(c)を硬化剤として含む。また、接着シートが上記重合触媒を含む場合には、必須ではないが、好ましくは化合物(c)を含むことができる。かかる化合物(c)は2個以上の反応性官能基、例えばカルボキシル基、フェノール性水酸基、アミノ基、メルカプト基等を有する化合物を有する化合物である。このような化合物としては、例えば、カルボキシル基を含有するロジン化合物、アルキルフェノールノボラック樹脂、9,9'-ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)フルオレン等が挙げられる。

具体的には、カルボキシル基を含有するロジンとして、ハリマ化成(株)社製の商品名ハリマックシリーズ、荒川化学工業(株)の商品名KEシリーズなどを使用することができる。また、メルカプト基を有する化合物として、エピキュアQX40(ジャパンエポキシレジン株式会社製)が挙げられる。

【0024】

化合物(c)の割合は、使用される場合には、通常、接着シートの合計質量を基準として1～20質量%である。化合物(c)が少量でありすぎると、硬化性および熱接着性が低下することがあり、多量でありすぎると、硬化後の接着力が十分でないことがある。

【0025】

添加剤

本発明の接着シートは、種々の添加剤を含むことができる。このような添加剤としては、フェノール系もしくはアミン系の一次酸化防止剤やリン系もしくは硫黄系の二次酸化防止剤などの酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填材(無機フィラー、導電性粒子、顔料等)、ワックス等の滑剤、ゴム成分、粘着付与剤、架橋剤、硬化促進剤等が例示できる。

【0026】

好ましい接着シートの態様

本発明の接着シートにおいて、硬化前の流れ性が110%～210%であることが好ましい。また、本発明に用いるに適した接着シートは、硬化した後の100～260℃での引張弾性率 E' が $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^7$ Paの範囲にあるものである。また、発光ダイオード装置実装時の半田リフロー工程を考慮すると、引張弾性率は好適には $8 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ Paの範囲が望ましい。引張弾性率が 1×10^5 Paを下回ると、接着剤が軟らかすぎて、発光ダイオード素子の封止工程で加わる熱や応力に耐えられずモールド樹脂が接着部分に入り込んでしまうことがある。また発光ダイオード装置の使用にかかると耐えられず剥離を生じることがある。引張弾性率が 5×10^7 Paを上回ると、接着剤が硬すぎて、発光ダイオード素子からの発熱または半田リフロー工程中の熱で、配線基板に対する、放熱板や反射板の線膨張係数の差に起因する応力(ストレス)により、接着部分のクラックや剥離を生じる問題がある。

なお、本明細書中において、「引張弾性率」は、複数層の接着シートを熱ラミネートして厚みを約0.3mmにした後、150℃のオープンで2時間硬化させ、その後、粘弾性測定装置を使用して、6.28rad/sec、温度ステップモード(Temperature Step mode)(40℃～260℃まで10℃毎測定)で、引張り法で測定した弾性率を意味する。

【0027】

上記のような要求を満たす本発明の好ましい接着シートは、分子内にエポキシ基を含有するポリオレフィン共重合体、例えばエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体(a')(10～95質量%)、分子内にカルボン酸エステル基を含有するポリオレフ

イン共重合体、例えばエチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体(b') (4~80質量%)、分子内にカルボキシル基を含有するロジン(c') (1~20質量%)を含む組成物に、電子線又は紫外線などの放射線を照射して架橋させた熱硬化性樹脂組成物からなる接着シートである。

【0028】

エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体(a')は、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰り返し単位を、ポリマー全体に対して、通常50質量%以上、好適には75質量%以上含む。また、上記繰り返し単位中の、グリシジル(メタ)アクリレート(G)とエチレン(E)の質量比(G:E)は、好適には50:50~1:99、特に好適には20:80~5:95の範囲である。エチレンの含有量が少なすぎると、共重合体(b')およびロジン(c')に対する共重合体(a')の相溶性が低下し、均一な組成物ができないおそれがあり、また、架橋が困難になるおそれがある。反対に、エチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。

【0029】

接着シートを構成する接着剤組成物に含まれる共重合体(a')の割合は、通常10~95質量%である。10質量%未満では硬化物の凝集力を高める効果が低下するおそれがあり、反対に95質量%を超えると、熱圧着時の被着体への接着力が低下するおそれがある。この様な観点から、好適には30~88質量%、特に好適には40~85質量%の範囲である。

【0030】

エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体(共重合体(b'))は接着シートの熱接着性を高める様に作用する。また、電子線照射により、共重合体(b')どうしの分子間または/および共重合体(a')との分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。また、共重合体(a')に比べて共重合体(b')は吸水性が低いので、接着シートまたはその前駆体の耐水性を高める様にも作用する。さらに、一般に、共重合体(a')に比べて軟化点が低いので、硬化した組成物が熱サイクルを受けた時に内部応力を緩和し、接着性能を高める働きも有する。

【0031】

アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、好適には1~4の範囲である。アルキル基の炭素数が4を超えると、架橋後の組成物の弾性率を高めることができないおそれがある。

【0032】

共重合体(b')の具体例としては、アルキル(メタ)アクリレートとエチレンの2元共重合体、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニルおよびエチレンの3元共重合体を挙げることができる。この様な共重合体(b')は、アルキル(メタ)アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰り返し単位を、高分子全体に対して、通常50質量%以上、好適には75質量%以上含む。

【0033】

上記繰り返し単位中の、エチル(メタ)アクリレート(A)とエチレン(E)の質量比(A:E)は、好適には60:40~1:99、特に好適に50:50~5:95の範囲である。エチレンの含有量が少なすぎると、架橋による弾性率の向上効果が低下するおそれがあり、反対にエチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。共重合体(b')は、1種単独でまたは2種以上の混合物として使用することができる。

【0034】

接着シートの接着剤組成物に含まれる共重合体(b')の割合は、通常4~80質量%である。4質量%未満では、前駆体のコーティング特性および接着剤組成物の熱接着性が低下するおそれがあり、また、電子線架橋の形成が困難になるおそれがある。反対に80質量%を超えると、組成物の熱硬化性が低下するおそれがある。この様な観点から、好適には10~60質量%、特に好適には15~50質量%の範囲である。

【0035】

接着シートの接着剤組成物の原料として使用されるロジン（ロジン(c')）はカルボキシル基を有し、熱硬化操作において、前記共重合体(a')と反応し、接着剤組成物を熱硬化し、接着性能を高める様に作用する。ロジン(c')としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、またはそれらを化学変性したもの（たとえば、重合ロジン）が使用できる。

【0036】

ロジン(c')の酸価は、好適には100～300、特に好適には150～250である。酸価が低すぎると、共重合体(a')との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、加熱成形時の安定性（粘性の上昇防止効果）が損なわれるおそれがある。なお、ここで「酸価」とは、試料1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で表された値である。

【0037】

ロジン(c')の軟化点は、好適には50～200℃、特に好適には70～150℃である。軟化点が低すぎると、貯蔵中に共重合体(a')との反応が生じ、貯蔵安定性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、共重合体(a')との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがある。なお、ここで「軟化点」とは、JIS K 6730にしたがって測定した値である。

【0038】

接着シートの接着剤組成物に含まれるロジン(c')の割合は、通常1～20質量%である。1質量%未満では硬化性および熱接着性が低下するおそれがあり、反対に20質量%を超えると、硬化後の接着性能が低下するおそれがある。この様な観点から、好適には2～15質量%、特に好適には3～10質量%の範囲である。

【0039】

なお、本明細書中で、用語「熱接着性」とは、接着シートを熔融して被着体に密着させた後に、冷却、固化した状態での熱硬化前の被着体に対する接着性を意味する。

【0040】

接着シートの製造

本発明の接着シートは、たとえば、次のようにして製造できる。まず、流れ性の調節のための架橋に重合触媒を用いない場合には、重合体(a)、重合体(b)および化合物(c)などの成分を混合し、接着剤組成物の前駆体を用意する。また、重合触媒を用いる場合には、重合体(a)、重合体(b)とともに好適には化合物(c)とを含む混合物に重合触媒を添加して前駆体を用意する。次に、その前駆体を、支持基材上にコーティングし、前駆体のフィルムを形成する。支持基材としては、表面を易剥離処理したプラスチックフィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、フッ素樹脂フィルムなどの接着シートが容易に剥離されうるものが用いられる。支持基材は好ましくはシリコン表面処理を施したポリエチレンテレフタレートである。前駆体を有機溶剤中の溶液としてコーティングして、その後、溶剤を除去する溶剤コーティング法も考えられるが、好ましくはエクストルーダなどで熱熔融、混練させ、T-ダイなどフィルム化する無溶剤コーティングが好ましい。接着シート中に揮発性ガスが残留するのを防止することができるからである。次に、フィルム状の前駆体に電子線又は紫外線を照射し、あるいは、熱を加えて、重合体の分子間の架橋構造を形成して接着シートを完成する。

本発明の接着シートは発光ダイオード装置の接着に使用され、好適には、10μm～500μmの厚さで提供される。

【0041】

また、本発明の接着シートは上記のとおり得られる単層シート以外に、不織布、ガラスクロス、プラスチックフィルムなどの基材の片面に本発明の接着剤をコーティングした2層接着シート、かかる基材の両面に本発明の接着剤をコーティングした3層接着シートも使用できる。

【0042】

接着シートの使用法

本発明の接着シートは発光ダイオード装置における接着に使用される。図1及び2には、発光ダイオード装置の断面図を示している。図1において、発光ダイオード装置1は配線基板3に接続された発光ダイオード素子5の上に蛍光体含有樹脂7が配置され、それをレンズ8で覆うようになっており、レンズ8の周囲には光効率を高めるための反射板4が配置されている。また、配線基板3の発光ダイオード素子5とは反対側には放熱板もしくは筐体2がある。図2において、別のタイプの発光ダイオード装置1は反射板の代わりに蛍光体含有樹脂封止用枠9を用いている。この封止用枠9は一般に反射及び放熱の両方の機能を有する。放熱板もしくは筐体2又は反射板4もしくは蛍光体含有樹脂封止枠9と、配線基板3との間に、接着剤6としての本発明の接着シートを配置し、130℃～180℃程度の温度で数秒から数分間、加熱圧着することで接着を行なうことができる。または、70～120℃程度の温度で加熱溶融した後に冷却することで仮接着した後に、130℃～180℃程度の温度で数秒から数分間、加熱圧着することで接着を行なうことができる。その後、150～200℃で1～2時間程度、保持することで最終的に硬化させて強固な結合が得られる。

【実施例】

【0043】

1. 接着剤シートの製造

実施例1

CG5001/NUC6570/KE604=60/35/5.0(質量%)を混合し、以下の通りに接着剤組成物を形成した。なお、CG5001はエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(重合体(a)) (エチレン単位:グリシジルメタクリレート単位(質量比率)=82:18で、住友化学工業(株)社製ボンドファースト(商品名))であり、NUC6570はエチレン-エチルアクリレート共重合体(重合体(b)) (エチレン単位:エチルアクリレート単位(質量比率)=75:25)で、日本ユニカー株式会社製)であり、KE604はカルボキシル基を含むロジン(化合物(c)) (酸価242で、荒川化学工業株式会社製パインクリスタル(商品名))である。

【0044】

まず、混練装置を用い、重合体(b)と化合物(c)とを、110℃で10分間混練して、実質的に均一な混合物からなるペレットを形成した。そのペレットと、重合体(a)とを、上記と同じ装置を用い、110℃で2分間、全成分が実質的に均一になる様に混合して前駆体を形成した。

【0045】

上記のとおり前駆体を、エクストルーダ及びT-ダイを用いて、ポリエチレンテレフタレート剥離ライナー上に厚さ100μmのフィルム状前駆体を形成した。この前駆体に、リニアフィラメントタイプの加速器を用いて電子線を照射し、接着剤層を形成した。電子線照射は、加速電圧200kV、140kGyの照射量にて行った。このようにして本発明の接着シートのサンプル(接着シート1)を得た。

【0046】

実施例2

エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(住友化学工業(株)社製「(品名)ボンドファーストCG5001;エチレン単位:グリシジルメタクリレート単位(質量比)=82:18)70質量%、エチレン-エチルアクリレート共重合体(日本ユニカー(株)社製「(品名)NUC-EEA6070」)29.5質量%、およびカチオン重合触媒(Ar_3SSBF_6 /ここで、「Ar」は芳香族官能基)0.5質量%を、混練装置を用いて均一になるまで混合し、本例の前駆体組成物を形成した。なお、混合操作は、110℃、10分間の条件で行った。

【0047】

このような前駆体組成物を2枚のPETフィルム(剥離フィルム)の間に挟み、140℃に加熱したナイフギャップの間を通し、厚さ100μmのフィルム状前駆体を得た。こ

の前駆体に、20cm離れた位置から20W/cmの高圧水銀灯を用いて紫外線を照射した。なお、紫外線照射は、630mJ/cm²の照射量で行い、本発明の接着シートのサンプル接着シート（接着シート2）を得た。

【0048】

実施例3

接着シート1の代わりに、エポキシ基含有ポリオレフィン共重合体/アルキルフェノールノボラック樹脂/酸化防止剤混合フィルムに電子線照射したものを用いた以外は実施例1と同様に接着シートを得た（接着シート3）。

【0049】

比較例1

エポキシ樹脂の接着シートとして、エポキシシートFA-1360HF（ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ樹脂混合フィルム）を用いた（接着シート4）。

【0050】

比較例2

エポキシ樹脂の接着シートとして、TSA-14（東レ株式会社製、エポキシ樹脂/ポリブタジエン共重合体混合フィルム）を用いた（接着シート5）。

【0051】

比較例3

エポキシ樹脂の接着シートとして、AS2700（日立化成工業株式会社製、エポキシ樹脂/アクリル樹脂混合フィルム）を用いた（接着シート6）。

【0052】

2. 各例の接着シートの評価

2.1 弾性率の測定

各例で得られた接着シート3枚を熱ラミネートして、合計で約300μmの厚さの接着シートを形成し、それを150℃のオーブンで2時間硬化させた。その後、粘弾性測定装置（レオメトリック・サイエンティフィック社製RSAII）を使用し、6.28rad/sec、温度ステップモード（Temperature Step mode）（40℃～260℃まで10℃毎測定）、引張り法で弾性率を測定した。

100～260℃での引張弾性率E'が $8 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ Paの範囲にあるものを○、 $1 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ Paまたは $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ Paの範囲にあるものを△、これらの範囲をはずれるものを×とした。

【0053】

2.2 流れ性の測定

ガラス板（1.1mm厚）と銅板（0.5mm厚）の間に、直径約6mmの円形に打ち抜いた接着シートを挟み込み、熱圧着前の直径を光学顕微鏡で測定した。その後、180℃、10秒、1050N/cm²の条件で熱圧着し、熱圧着後の直径を光学顕微鏡で測定した。流れ性を以下の計算式により算出した。

$$\text{流れ性 (\%)} = [\text{圧着後の直径 (mm)}] / [\text{圧着前の直径 (mm)}] \times 100$$

流れ性が155～210%の範囲にあるものを○、110～155%の範囲にあるものを△、これらの範囲をはずれるものを×とした。

【0054】

2.3 耐高温高湿性の評価

ポリイミドフィルムと銅板の間に接着シートを挟み込み、200℃、10秒、50N/cm²の条件で熱圧着した後、150℃のオーブンで2時間硬化させた。このサンプルの90°ピール接着力を測定し、初期の値とした。121℃100%RH2atmのオーブン中で168時間放置した後、90°ピール接着力を測定し、エージング後の値とした。

接着力が10N/cm以上のものを○、それより小さいものを×とした。

【0055】

2.4 貯蔵安定性評価

シート状接着剤を40℃オーブン中で12日間保管したものについて、先述した流れ性

を測定した。貯蔵安定性として、初期の値を100としたときの流れ性の値を数字に換算した。

貯蔵安定性が90以上のものを○、それより小さいものを×とした。

【0056】

2. 5 発生ガスの測定

接着シートを200℃で2分間加熱し、発生したガスをヘッドスペース-GC（ガスクロマトグラフィー）法を用いて定量した。

発生ガス量が0.3wt%以下のものを○、それより大きいものを×とした。

【0057】

2. 6 耐リフロー性評価

ポリイミドフィルムとステンレス板の間に接着シートを挟み込み、200℃、10秒、50N/cm²の条件で熱圧着した後、150℃のオーブンで2時間硬化させた。このサンプルを30℃/70%RHのオーブン中で72時間吸湿させた後、210℃のホットプレート上に置いて、ポップコーンが発生するまでの時間を測定した。各例につき3つのサンプルを用いた。ポップコーンとは、発生ガスに起因する、接着剤界面での剥離（デラミネーション）及び/又は接着剤内部での発泡（バブリング）を意味する。

発生時間が30秒以上のものを合格とした。

耐リフロー性として、3つのサンプルすべて合格したものを○、1～2個のサンプルが合格したものを△、すべて合格しなかったものを×とした。

【0058】

【表1】

例番号	材料種\特性	弾性率	流れ性	耐高温 高湿性	貯蔵 安定性	耐リフロー性	発生ガス
実施例1	エポキシ基含有 ポリオレフィン1	○	○	○	○	○	○
実施例2	エポキシ基含有 ポリオレフィン2	○	○	○	○	○	○
実施例3	エポキシ基含有 ポリオレフィン3	△	○	○	○	△	○
比較例1	エポキシ樹脂4	×	×	×	×	○	○
比較例2	エポキシ樹脂5	○	○	×	×	○	○
比較例3	エポキシ樹脂6	○	○	×	×	○	×

【0059】

上記の表から、本発明の接着シートは発光ダイオード装置の接着用途に求められる特性要件を満たし、優れた接着シートであることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】発光ダイオード装置の1態様の断面図を示す。

【図2】発光ダイオード装置の別の態様の断面図を示す。

【符号の説明】

【0061】

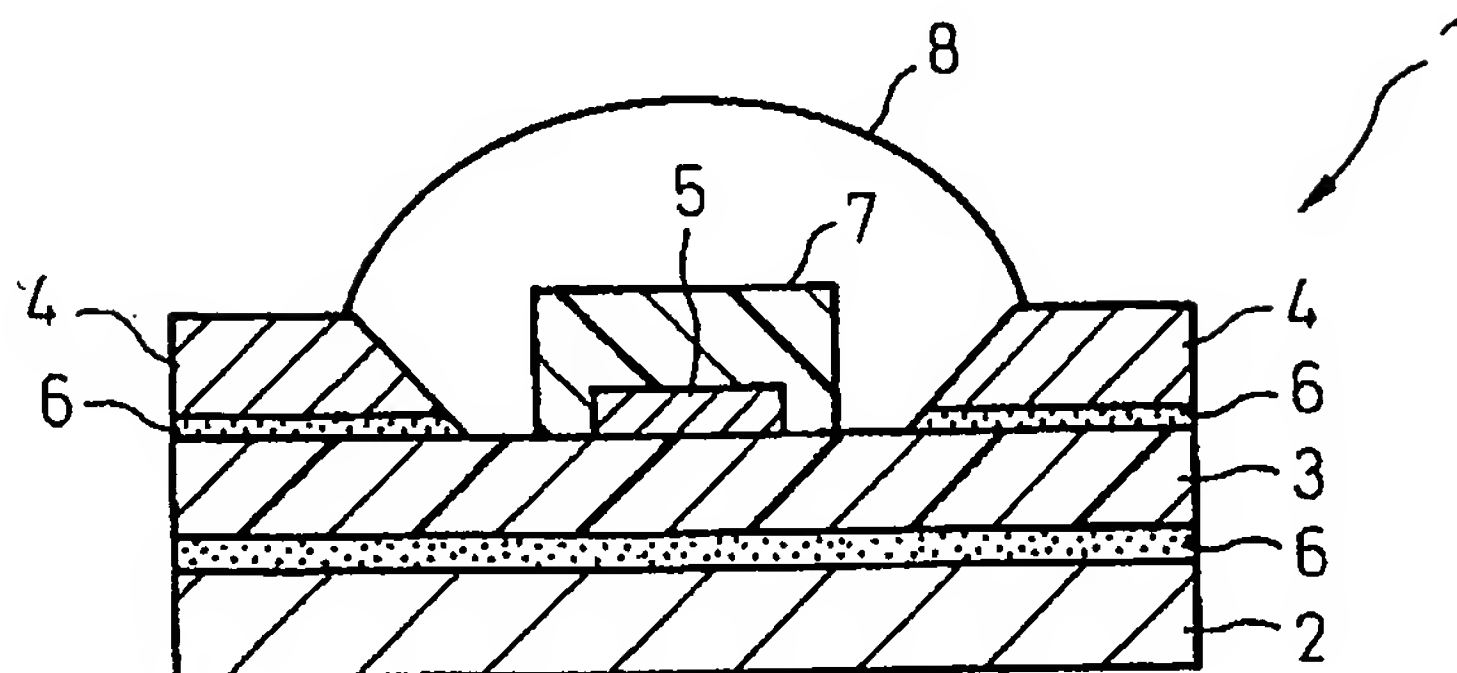
- 1…発光ダイオード装置
- 2…放熱板又は筐体
- 3…配線基板
- 4…反射板



- 5 …発光ダイオード素子
- 6 …接着剤
- 7 …蛍光体含有樹脂
- 8 …レンズ
- 9 …蛍光体含有樹脂封止用枠

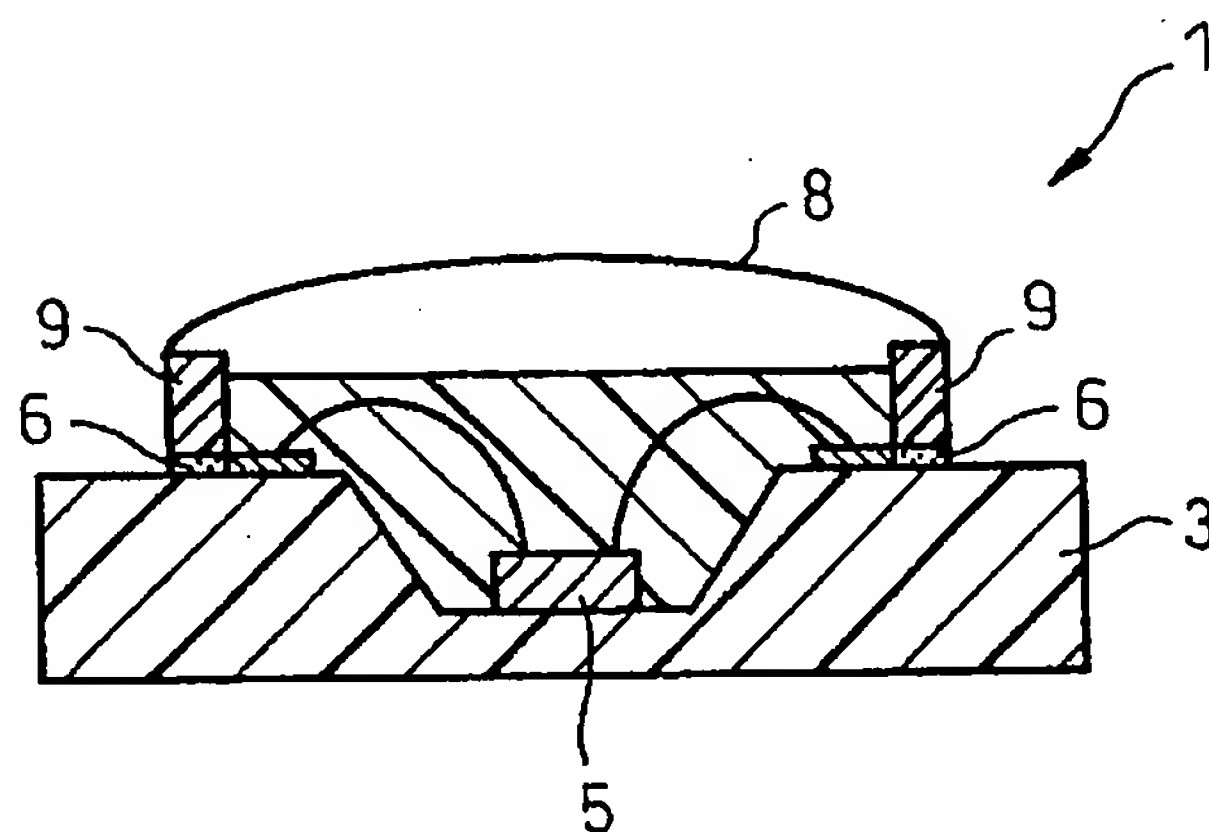
【書類名】 図面
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光ダイオード装置における使用のための接着シートであって、熱や応力の作用により接着部分のクラックや剥離を生じることがない、接着シートを提供する。

【解決手段】 エポキシ基を含有する熱可塑性重合体、及び、

エポキシ基と付加反応することができる官能基を含有する化合物、又は、エポキシ基を開環重合させることができる重合触媒、
を含み、前記熱可塑性重合体は架橋されて流動性が抑制されている、発光ダイオード装置用接着シート。

【選択図】 なし

特願 2004-025723

出願人履歴情報

識別番号

[599056437]

1. 変更年月日

1999年 4月22日

[変更理由]

新規登録

住所

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント
ポール, スリーエム センター

氏名

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー